

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—69260

⑨ Int. Cl.³C 09 D 3/48
5/00

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

6516—4 J

6516—4 J

6516—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月25日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ 金属板の潤滑塗膜形成用活性エネルギー線硬化型着色塗料組成物

⑮ 特 願 昭56—168200

⑯ 出 願 昭56(1981)10月21日

⑰ 発 明 者 新藤芳雄

君津市君津一番地新日本製鐵株式會社君津製鐵所内

⑱ 発 明 者 堤正也

君津市君津一番地新日本製鐵株式會社君津製鐵所内

⑲ 発 明 者 平武敏

君津市君津一番地新日本製鐵株式會社君津製鐵所内

⑳ 発 明 者 中川照夫

名古屋市港区船見町1—1東亞合成化学工業株式会社研究所内

㉑ 発 明 者 小笠原誉久

名古屋市港区船見町1—1東亞合成化学工業株式会社研究所内

㉒ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉓ 出 願 人 東亞合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 幸田全弘

明 細 書

1. 発明の名称

金属板の潤滑塗膜形成用活性エネルギー線硬化型着色塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 分子中に複数個の(メタ)アクリロイル基を持つ多官能化合物の少なくとも1種、(b) 分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を持つ一官能化合物の少なくとも1種、(c) 少なくとも一部が前記(a)および(b)の混合物に可溶性である有機重合体の少なくとも1種、(d) 溶剤の少なくとも1種、および(e) 常温で固体状の熱硬化性樹脂に着色顔料を加え微粉末状とした着色顔料組成物の少なくとも1種からなり、(a)に由来する(メタ)アクリロイル基の割合が、これと(b)に由来する(メタ)アクリロイル基の合計量を基準にして8～60モル%であり、(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の割合は、これらの合計量を基準にして、(a)と(b)の合計量が91～40重量%、(c)が8～20重量%、(d)が8～

20重量%、および(e)が8～20重量%であることを特徴とする、金属板の潤滑塗膜形成用活性エネルギー線硬化型着色塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属板の潤滑塗膜形成用活性エネルギー線硬化型着色塗料組成物に関する。さらに詳しくいえば、熱延鋼板、冷延鋼板、酸洗および表面処理鋼板などの鋼板や、表面処理および無処理のアルミニウム板、ステンレス鋼板、銅板などの各種金属板に塗布し、活性エネルギー線を照射することによつて、優れたプレス成形加工性と防錆性を有する潤滑着色塗膜を形成させるための塗料組成物に関する。また本発明は、プレス成形加工後の金属板成形物に上塗り塗装を施す場合に、上塗り塗料との密着性や上塗り塗装適性に優れた潤滑塗膜形成用着色塗料組成物を提供するものである。さらに本発明は、従来のエマルジョン型あるいは溶剤型塗料のように加熱乾燥にばく大なエネルギーや長い乾燥炉、排ガス処理設備を必要とせず、無公害性で生産

性の高い潤滑塗膜形成用着色塗料組成物を提供するものである。

潤滑塗膜が形成された潤滑処理金属板はプレス加工に供され、その時ダイスおよびポンチに挟した金属板面が強い力で摩擦されつつ絞り込み変形を受け、変形（伸びおよびちぢみの両方）に伴ない発熱する。このようにプレス加工は、単なる折り曲げ成形加工とは異なるため、金属板の潤滑塗膜形成用塗料には単なる防錆保護塗料や一次防錆塗料とは異なつた特殊な性能が要求され、下記のような諸性能が均衡してはじめて工業的に使用可能となる。

1. プレス加工の際に、加工圧力を低下させ金属板の絞り込み加工量を最大にし、かつ加工面にきづやきれつを生じないという潤滑作用に優れていること。
2. プレス加工時に塗膜が脱離してプレス金属板に付着しないこと。
3. プレス前後において金属板の防錆あるいは保護効果が優れていること。

プレス油や金属石けんなどの固体潤滑剤では高強度鋼板のプレス加工、深絞り加工のようにプレス条件の厳しい場合、金属板の加工表面に線状きずや焼付き現象が発生しやすく、ひび割れ（プレス割れ）に到る場合もしばしばみられ、プレス成形特性の点で問題がある。また油による環境汚染の問題、防錆力の不足、輸送時などにおいて異物の接触による潤滑皮膜の脱離などがあつて性能的に不十分である。

有機高分子塗膜を用いる方法としては、単に有機高分子（たとえばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステルなど）の溶剤溶液、水溶液あるいはエマルジョンを金属板表面に塗布乾燥する方法、該高分子塗膜の表面を軟化して半流動状にするような油をプレス加工時に塗布する方法たとえば特公昭51-8792号、米国特許第3568486号明細書、有機高分子のエマルジョンまたは溶剤溶液に、ポリエチレンワックス、固形油脂、脂肪酸、金属石けんなどの滑剤を添加配合した塗料を金属

4. 塗装金属板を積み重ねたときブロッキング（塗膜同志の粘着）のないこと。

5. 上塗り塗料あるいは表面被覆用フィルムやレザーとの接着性のよいこと。

6. 必要とあれば簡単な処理によつて潤滑塗膜を脱離できること。

7. 金属板は熱容量が大きいため、潤滑塗膜形成のために加熱乾燥を必要とする場合は消費エネルギーが大きくなるので、これを要しないこと。

8. 潤滑塗膜形成のための工程（塗布、乾燥工程）が簡単で、長大な装置スペースを必要とせず、また溶剤蒸気や有毒ガスの発生がなく、生産性が高いこと。

金属板のプレス加工用潤滑剤として従来は、鉱物油などからなるプレス油、金属石けんやワックスのような固体潤滑剤、有機高分子塗膜に潤滑性を付与した高分子塗膜などが使用され、または提案されているが、かかる従来の潤滑剤には次のような問題がある。

板に塗布乾燥する方法（たとえば特開昭55-88840号）、まさつ係数の異なる有機塗膜を二層コーティングする方法（たとえば特公昭52-475号）、紫外線や電子線などの活性エネルギー線硬化型塗料を用いる方法などがある。

これらの従来技術のうち、単に有機高分子のエマルジョンまたは溶剤溶液を塗布乾燥したものでは、前記したプレス成形性の点で性能的に不十分である。プレス加工時に有機高分子塗膜の表面に油を塗布する方法はプレス成形性能の点では優れたものがあるが、2回塗布を行わねばならず、また油によるプレス作業環境の汚染の点でまだ満足すべきものではない。有機高分子のエマルジョンまたは溶剤溶液に滑剤を添加したものは、プレス成形性能の点では優れた性能を示すが、水や溶剤の乾燥のために金属板も同時に加熱されるので消費エネルギーが大であり、特にたとえば鋼板の連続生産設備のようにラインスピードが大である分野においては、乾

燥炉も非常に長大なものを必要とする。さらにエマルジョンまたは水溶液型塗料では防錆力に劣る点に、また有機溶剤型塗料では引火の危険性あるいは作業環境の汚染およびこれに対処するために排ガス処理設備などを必要とする点に問題がある。二層コーティングを施す方法では二度塗りとなるため、工程的に複雑となり工業的に不満足である。

紫外線および電子線のような活性エネルギー線を硬化手段とする塗料は加熱を必要とせず、省エネルギー、無公害性の塗料として近年注目を受け、各種の用途展開がなされている。活性エネルギー線硬化型塗料を構成成分の種類により分類すれば、不飽和ポリエステル／モノマー系、アクリル系オリゴマー／モノマー系、エポキシ樹脂系、ポリエン／チオール系、アミノアルコッド系などがある。アクリルオリゴマー／モノマー系についてみればたとえば分子中に複数個の(メタ)アクリロイル基〔本発明においてはアクリロイル基とメタアクリロイル基を(メ

タ)アクリロイル基と、またアクリレートとメタアクリレートを(メタ)アクリレートと総称する〕を有する多価(メタ)アクリレート配合組成物(たとえば特公昭54-80481号)、多価(メタ)アクリレートとモノ(メタ)アクリレートからなる組成物(たとえば特公昭58-11084号、特公昭52-25488号)、多価(メタ)アクリレートと熱可塑性樹脂からなる組成物(たとえば特開昭49-180481号)、多価(メタ)アクリレートとモノ(メタ)アクリレートと熱可塑性樹脂からなる組成物(たとえば特開昭58-49027号)、エチレン性不飽和化合物と熱可塑性樹脂からなる組成物(特開昭52-4589号、特開昭52-4540号)、 α 、 β -エチレン性不飽和樹脂と防錆剤からなる組成物(特開昭52-98742号)など各種の組成物が、活性エネルギー線硬化型の金属用の防錆、保護コーティングや一次防錆塗料として使用できることが示されているが、これらには潤滑塗膜形成用塗料につ

いての技術的な開示はない。

一方、活性エネルギー線硬化型の潤滑塗膜形成用塗料あるいはそれを用いた鋼材については、鋼材表面に硬化塗膜と未硬化の流動皮膜の二層皮膜を順次形成させたもの(特開昭51-70178号)、硬化塗膜の上にさらに潤滑剤層をコートして二層皮膜を形成させたもの(特開昭51-70174号)、潤滑剤を配合した活性エネルギー線硬化型樹脂を使用したもの(特開昭51-70175号)、重合性二重結合を分子中に1個有する樹脂と重合開始剤とより成る組成物を使用したもの(特開昭52-155172号)などが提案されているが、たとえば2回塗りを必要とするとか、ブロッキング特性、硬化速度、防錆性、プレス成形加工特性などの点において不十分な面があるなどといった理由から、前記した潤滑塗膜形成用塗料に要求される諸特性のバランスの上でまだ不十分な面があり、より優れた潤滑塗膜形成用塗料の現出が望まれる。

本発明者らはかかる従来の潤滑剤あるいは塗料の欠点を改良し、潤滑塗膜形成用塗料に要求される諸特性を全て満足し、且つプレス加工後着色塗膜として残存し十分な塗膜性能を有する着色塗料を開発すべく、鋭意研究した結果本発明を完成するに至ったもので、本発明は(a)分子中に複数個の(メタ)アクリロイル基を持つ多官能化合物の少なくとも一種、(b)分子中に一個の(メタ)アクリロイル基を持つ一官能化合物の少なくとも一種、(c)少なくとも一部が前記(a)および(b)の混合物に可溶性である有機重合体の少なくとも一種、(d)滑剤の少なくとも一種、および(e)常温で固体状の熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に着色顔料を加え、微粉末状とした着色顔料組成物の少なくとも一種からなり、(a)に由来する(メタ)アクリロイル基の割合が、これと(b)に由来する(メタ)アクリロイル基の合計量を基準にして8~60モル%であり、(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の割合は、これらの合計量を基準にして、(a)と(b)の合計量が91~40重量%、(c)

が8~20重量%、(d)が8~20重量%および(e)が8~20重量%であることを特徴とする金属板の潤滑塗膜形成用活性エネルギー線硬化型着色塗料組成物である。

本発明の塗料組成物は前記の如く優れた潤滑性を有するとともにプレス加工後金属表面に着色塗膜として残存する為、従来実施してきたプレス加工後着色塗料の塗装工程を全てはぶくことが可能となつた。

本発明に係る塗料組成物の構成その他は以下に詳述することくであるが、これをロールコーターなどの適当な塗装手段を用いて0.5~20μの厚さに金属板に塗装し、活性エネルギー線を照射すればほとんど瞬時に硬化して、プレス加工時の潤滑性、成形加工性、防錆性、ブロッキング性、上塗り塗膜やフィルムとの接着性などの諸特性に優れた塗膜を形成する。さらに無溶剤一液型であるため、環境汚染の心配がなく取扱いが容易であり、加熱を必要としないためエネルギー消費量が極度に少なく、また活性エネルギー

線照射装置はコンパクトで加熱乾燥炉に比較して装置の設置スペースが少なくすみ、また既設の連続生産ラインにも容易に組込むことができるなど、多くの特長を有するものである。

以下順次説明する。なお本明細書においては、アクリロイル基とメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と、アクリレートとメタクリレートを(メタ)アクリレートと、またアクリル酸とメタクリル酸を(メタ)アクリル酸と総称する。本発明の(a)成分をなす多官能化合物は分子中に複数個の(メタ)アクリロイル基をもつ化合物で、モノマーからオリゴマー、プレポリマーと称されるものをも包括する広範囲な領域に属する化合物であり、たとえば次の(1)~(7)に配するものが挙げられる。

(1)ポリオールポリ(メタ)アクリレート；たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、

ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールの多価(メタ)アクリレートが挙げられる。

(2)ポリエーテルポリ(メタ)アクリレート；たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAにアルキレンオキサイド(たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど)を付加させて得られるポリエーテルグリコール、前記(1)で例示したような多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加させて得られるポリエーテルポリオールなどの多価(メタ)アクリレートが挙げられる。

(3)ポリエステルポリ(メタ)アクリレート；たとえばマレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などのような多塩基酸の1種以上と、前記(1)または(2)で例示したポリオールまた

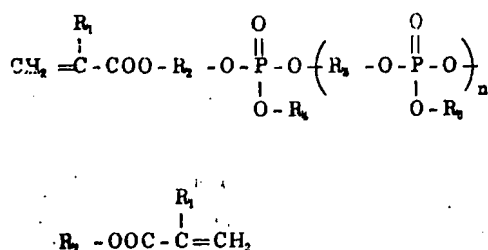
はポリエーテルポリオールの1種以上とからなるポリエステルポリオールの多価アクリレートが挙げられる。

(4)ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート；たとえば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネード、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの有機多価イソシアネートとヒドロキシアシル(たとえばエチル、プロピルなど)(メタ)アクリレートとの反応生成物、あるいは有機多価イソシアネートと前記(1)~(3)に例示したようなポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとの反応によつて得られる末端イソシアネート型ウレタンプレポリマーとヒドロキシアシル(メタ)アクリレートとの反応生成物のようなポリウレタンの骨格を有する多価(メタ)アクリレートが挙げられる。

(5) エポキシポリ(メタ)アクリレート; たとえば多価エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸または末端カルボキシ(メタ)アクリレート[たとえばフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルなど]との付加反応生成物などのような多価(メタ)アクリレートが挙げられる。多価エポキシ化合物としては、たとえばビスフェノールA、ハロゲン化ビスフェノールA、フェノールあるいはクレゾールとホルマリンとの縮合物であるノボラック型多価フェノール化合物などのごときエポキシ基を有するフェノール系化合物)、前記(1)~(2)に例示したようなポリオールまたはポリエーテルポリオール、ダイマー酸や前記(8)に例示したような多塩基酸などとエピクロルヒドリンまたはβ-メチルエピクロルヒドリンとの縮合によつて得られるグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル型の多価エポキシ化合物、脂環式多価エポキシ化合物、たとえばビニルシクロヘキサジエンジオキسد、(8,4-エポキシ-8-メチルシクロヘ

キシル)-メチル-(8,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)カルボキシレートなどあるいはこれら多価エポキシ化合物と多塩基酸との反応によつて得られるエポキシ基含有のエポキシエステルなどのような多価エポキシ化合物が使用できる。

(6) 磷酸エステル基含有多価(メタ)アクリレート; たとえばヒドロキシアシル(メタ)アクリレートと五酸化磷との反応、あるいはこれに多価アルコールあるいは場合により一価アルコールを併用して得られる多価(メタ)アクリレートなどが挙げられる。その一例は次式(1)で示される。



(但し、R₁は水素原子またはメチル基を示し、

R₂はアルキレン基(たとえば-CH₂-CH₂-、

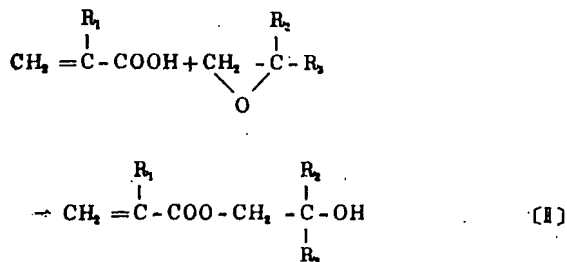
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH_2 - CH - \end{array}$ など)を示し、R₃は2価アルコールから水酸基をのぞいた残基を示し、R₄, R₅は水素原子、アルキル基(たとえば-CH₃, -C₂H₅, -C₁₀H₂₁など)、または-R₂-OOC- $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C = CH_2 \end{array}$ を示し、nは零または正の整数を示す。)

(7) その他; ポリアミド型ポリオールの多価(メタ)アクリレート、メラミン初期縮合体の多価(メタ)アクリレート、オルガノポリシロキサン型ポリオールの多価(メタ)アクリレート、ビニル共重合体オリゴマーの多価(メタ)アクリレート、分子中に複数個の(メタ)アクリロイル基をもつ低分子量重合体などが挙げられる。

つぎに本発明の(b)成分をなす一官能化合物は分子中に1個の(メタ)アクリロイル基をもつ化合物で、モノマーのみならずオリゴマーも使用できる。たとえば次の(i)~(iv)のようなものが

挙げられる。

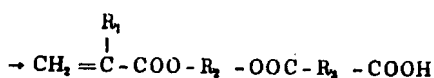
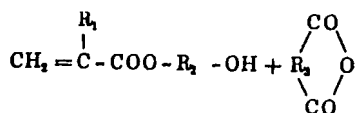
(i) 末端ヒドロキシル型モノ(メタ)アクリレート; たとえば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの他に、モノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応生成物などがある。この付加反応生成物の一例は次式(II)のごとくである。



(但し、 R_1 , R_2 は水素原子またはメチル基を示し、 R_3 は水素原子、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、または $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{R}_4-\text{O})_n\text{R}_4$ を示し、 n は零または正の整数を示す。ここで R_4 は置換または非置換のアルキレン基を示し、 R_5 は R_3 と同じである。)

上記付加反応の原料とされ得るモノエポキシ化合物としてはエピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン、モノグリシジルエーテル化合物(たとえば、フェノール、クレゾール、ブタノール、あるいはフェノールやクレゾールにアルキレンオキサイドを付加させて得られる一価アルコールなどのような一価フェノールまたは一価アルコールと、エピクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリンとの縮合物など)、およびステレンオキサイドなどが使用できる。さらに(メタ)アクリル酸の代りに後記(II)の末端カルボキシル型モノ(メタ)アクリレートもモノエポキシ化合物との反応に使用で

酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリツ酸、ピロメリツ酸などの無水物が使用できる。

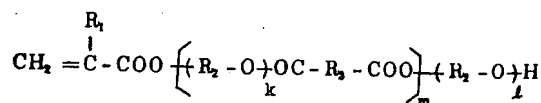


(IV)

(但し、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は置換または非置換のアルキレン基(酸素原子を含んでいてもよい)を示し、 R_3 は多塩基酸無水物の残基を示す。)

(II) 末端リン酸エステル型モノ(メタ)アクリレート：前記(I)の末端ヒドロキシル型モノ(メタ)アクリレートと五酸化磷との反応によつて得られ、たとえば次式(V)の構造をもつ。

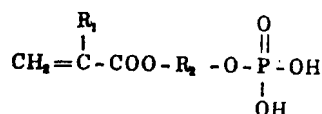
きる。その他、(メタ)アクリル酸と二塩基酸無水物とアルキレンオキサイドとの反応によつて得られる次式(III)で示されるポリエステル型のモノ(メタ)アクリレートなどもある。



(III)

(但し、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は置換または非置換のアルキレン基(酸素原子を含んでいてもよい)を示し、 R_3 は2塩基酸からカルボキシル基を除いた残基を示し、 k , l , m はそれぞれ正の整数好ましくは1~5を示す。)

(II) 末端カルボキシル型モノ(メタ)アクリレート：前記(I)の末端ヒドロキシル基モノ(メタ)アクリレートに多塩基酸無水物を反応させて得られる化合物が代表例であり、たとえば下式(IV)で示される。多塩基酸無水物としては、マレイン酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、フタル

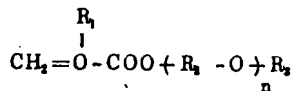


(V)

(但し、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は置換または非置換のアルキレン基(酸素原子を含んでいてもよい)を示す。)

(IV) その他、下式(VI)で示される(メタ)アクリレート〔たとえばメチルセロソルブ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、ブチルセロソルブメタアクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化フェノールの(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化アルキルフェノールの(メタ)アクリレートなど〕、グリシジル(メタ)アクリレート、

アルキメ(メタ)アクリレート〔たとえば2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなど〕、アセトキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-ジアセトンアクリルアミドなどの分子中に1個の(メタ)アクリロイル基をもつ単官能単量体が挙げられる。



〔Ⅶ〕

(但し、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は置換または非置換のアルキレン基を示し、 R_3 はアルキル基、置換または非置換のアリール基を示し、 n は1~10の整数を示す。)

本発明の(b)成分として使用される一官能化合物は前記に例示した通りであるが、本発明に係る組成物は塗装・硬化工程においてそのまま取

本発明の(c)成分に使用される有機重合体は、少なくともその一部が多官能化合物(a)と一官能化合物(b)の混合物に可溶性のものであり、これを添加することによつてプレス成形加工性が改良され、絞り込み加工量が増すと共に、塗膜の脱離や加工面のきずが少なくなる。その理由は、多官能化合物と一官能化合物とから成る組成物から形成される硬化塗膜は架橋構造をとりポリマー分子が固定されるが、該有機重合体の配合によつてこれが架橋網目間に入り、あるいはミクロ不均一構造をとることによつて、塗膜分子間の可塑化効果が付与されるためと考えられる。

好適に使用できる有機重合体としてはメタクリル酸エステル(共)重合体、アクリル酸エステル(共)重合体、塩化ビニル(共)重合体、ポリスチレン(共)重合体、ポリ酢酸ビニル(共)重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエステル樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、アルキルフェノール樹脂、ロジン変性グリセリンエステル、芳香族石油樹

脂のうちのが一般的のため、分子量が小さく、臭気や刺激性の強いものの使用は避けることが望ましく、沸点が好ましくは常圧において200℃以上、さらに好ましくは300℃以上である一官能化合物を用いるのがよい。この理由により前記式〔Ⅰ〕~〔Ⅶ〕に示した化合物が本発明における一官能化合物として好適に使用できる。さらにそれらの中でも、前記〔Ⅰ〕で例示した末端ヒドロキシル型モノ(メタ)アクリレートであつて、特に炭素数4以上のモノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応によつて得られる式Ⅱで示される単量体を本発明の一官能化合物の主成分とする塗料組成物は、活性エネルギー線による硬化速度に優れ、また形成された潤滑塗膜はプレス成形加工特性、金属板への接着力、ブロッキング特性、および防錆性や表面被覆用フィルムとの接着特性などの諸特性のバランスの上で常に優れている。従つて高強度鋼の深絞りプレス加工などのように、よりきびしい使用条件にさらされる用途に対して好適に使用できる。

脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルスルホン樹脂などが挙げられる。

有機重合体はその軟化点が好ましくは20~150℃、さらに好ましくは30~180℃であるのがよい。軟化点が比較的高いものであつても、プレス成形加工時の加工金具と金属板の接触面で生じる摩擦熱および変形のための発熱によつて十分に可塑化効果が発揮される。軟化点が高すぎる有機重合体は、多官能化合物と一官能化合物との混合物に対する溶解性が不良となりやすいため望ましくない。軟化点が低すぎる有機重合体を使用した場合には、潤滑塗膜処理された金属板をコイル状でまたは積み重ね保存中にブロッキング現象(塗膜同志の粘着現象)が出ることがあつて好ましくない。

本発明の(d)成分に使用される滑剤は、プレス成形の際に塗膜のポリマー同志の摩擦力およびプレス成形金具(ダイスおよびポンチ)と金属板表面の摩擦力を共に低下させる機能を有し、

プレス成形加工圧力を下げた金属板の表面のきづつき防止効果を示す。好適に使用される滑剤としては、例えば炭化水素系滑剤類(例えば天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素、フルオロカーボンなど)、脂肪酸系滑剤類(例えばラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オキシ脂肪酸など)、脂肪酸アミド系滑剤類(例えばステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなど)、エステル系滑剤(例えばブチルステアレートのような脂肪酸の低級アルコールエステル、硬化ヒマシ油のような脂肪酸の多価アルコールエステル、エチレングリコールモノステアレートのような脂肪酸のグリコールエステルまたはポリグリコールエステル、エステルワックスなど)、アルコール系滑剤類(例えばセチルアルコール、ステアシルアルコール、パルミチ

ルアルコールなど)、金属石けん類(例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど)、金属硫化物類(例えば二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど)、グラファイト類などがあげられる。

本発明に使用される滑剤はブロッキング適性の面から、常温において固体状のものであるのが好ましい。これらの滑剤は適当な分散手段(例えば三本ロールミル、ボールミル、サンドミル、高速ミキサーなど)によつて塗料組成物に分散される。

本発明の(6)成分に使用される着色顔料組成物は常温で固体状の熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に着色顔料を加えて微粉末化したものであり、熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が使用され、熱可塑性樹脂としては塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロースエステル樹脂、フッ素樹脂が使用され、着色顔料として

は通常、塗料やインキで使用されている着色顔料、例えば酸化チタン画鉛華、鉛白、リトボン、酸化アンチモンなどの白色顔料、アニリンブラック、鉄黒、カーボンブラックなどの黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、チタンイエロー、ハンザイエロー(10G、5G、8G、その他)、ベンジジンイエロー、パーマネントイエローなどの黄色顔料、クロームパーミリオン、パーマネントオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジなどの橙色顔料、酸化鉄、パーマネントブラウン、パラブラウンなどの褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、P.Vカーミン、モノライトファーストレッド、キナクリドン系赤色顔料などの赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、ファーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの紫色顔料、群青、紺青、コ

バルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー、インジゴなどの青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、ポリクロロブROM銅フタロシアニンなどの緑色顔料の他、各種の螢光顔料、金属粉顔料などが使用される。

これら樹脂と着色顔料との使用割合は、樹脂50～95重量%、好ましくは60～90重量%であり、着色顔料50～5重量%好ましくは40～10重量%である。

これら樹脂と着色顔料とは公知の混練機、例えばニーダー、加熱2本ロール、エクストルーダー等により混練りされた後微粉碎される。本発明において好適に使用される微粉末状着色顔料組成物は、その粒度が250μ以下さらに好ま

しくは105μ以下のものである。

本発明の着色顔料組成物は、前記着色顔料をそのまま使用する場合に比べ、塗料としたときの顔料分散性に優れ、かつ硬化性及び表面光沢に優れるという利点がある。

本発明の構成成分である(a)分子中に複数個の(メタ)アクリロイル基をもつ多官能化合物、(b)分子中に1個の(メタ)アクリロイル基をもつ一官能化合物、(c)有機重合体、(d)溶剤、(e)着色顔料組成物、それぞれの配合割合は次の範囲とされるべきである。すなわち、単量体(a)と(b)の配合割合は、(a)に由来する(メタ)アクリロイル基と(b)に由来する(メタ)アクリロイル基の合計量を基準にして(a)に由来する(メタ)アクリロイル基の割合が8~60モル%であり、さらに好ましくは5~50モル%の範囲であるのがよい。(a)に由来する(メタ)アクリロイル基の割合が高すぎる場合(すなわち、多官能化合物が多すぎる場合)には、塗膜の架橋密度となり、塗膜が硬質あるいはもろいものとなり、プレス

所要圧力が著しく高くなり、プレス割れなどの支障の原因となる他、成形物表面のきづの発生あるいは塗膜のはがれなどが起りやすい。溶剤を本発明の上限値より多く配合しても、摩擦係数低下効果はそれほど認められず、逆に配合量が多すぎる場合には、組成物粘度が著しく上昇したり、塗膜強度の低下、金属板への接着力の低下、ブロッキング特性の低下、プレス加工時の塗膜のはがれ、塗料の保存安定性の低下などの諸問題の原因となる。着色顔料組成物(e)の配合量が多すぎると塗料組成物の硬化性が不良となり、塗膜の強度劣化、耐ブロッキング特性の低下、および塗料組成物の粘度が著しく上昇し、塗装作業性の悪化がおきやすい。また一方配合量が少なすぎる場合は塗料組成物の着色度が不充分となる。

本発明の組成物は金属板に潤滑塗膜を形成させ、且つプレス加工後に金属表面に着色塗膜を残存させるためのものであるが、特に塗膜の防錆性及び耐ブロッキング性を重視する場合は多

加工時の絞り込み変形に追従し得なくなつて、表面のきづ、きれつ、塗膜のはがれなどの原因となる。逆に(a)に由来する(メタ)アクリロイル基の割合が低すぎる場合には、硬化速度が低下する他に塗膜のブロッキング特性、防錆性、耐薬品性、耐指紋性などの物性も低下し好ましくない。また(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の割合は、それらの合計重量部を基準にして、(a)と(b)の合計量が94~40重量%、さらに好ましくは85~55重量%であり、(c)が8~20重量%、さらに好ましくは5~15重量%であり、(d)が8~20重量%、さらに好ましくは5~15重量%である、(e)が8~20%、さらに好ましくは5~15重量%である。

有機重合体(c)の配合割合が少なすぎる場合は、塗膜の内部可塑化効果不足に起因すると推定されるプレス成形性能が低下し、また多すぎる場合は塗料組成物の粘度が著しく上昇し、無溶剤系での塗装作業が困難となる。

溶剤(d)の配合量が少なすぎる場合にはプレス成形時の摩擦係数が増大し、プレス成形加工時の

官能化合物として前記(b)に示した有機酸エステル基含有多価(メタ)アクリレートおよび一官能化合物として前記(c)に示した末端リン酸エステル型モノ(メタ)アクリレートのようなリン酸エステル基をもつ化合物を本発明における重合性化合物成分の一部または全部に使用することが好ましい。防錆性および耐ブロッキング性を重視する場合のリン酸エステル基含有化合物の配合割合は、経済性などの点から必ずしも全部である必要はなく、重合性化合物(a)および(b)の合計量を基準として好ましくは2重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上配合することによつて、顕著な防錆性向上効果が発揮される。本目的の爲、リン酸エステル基をもつ化合物を本発明における重合性化合物成分の一部または全部に使用する場合、溶剤として炭化水素系溶剤(例えば天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素、フルオロカーボンなど)の使用が好ましい。

本発明の塗料組成物は活性エネルギー線を照射することによつて硬化される。ここで活性エネルギー線とは紫外線、および加速電子線やX線、 γ 線のような電離性放射線を意味する。中でも工業的に好適に利用できる活性エネルギー線としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプなどから放射される波長200～400nm（ナノメートル）の紫外線および電子線加速器によつて加速された10 KeV（キロエレクトロンボルト）～8 MeV（ミリオンエレクトロンボルト）のエネルギーを有する加速電子線があげられる。紫外線照射装置および電子線加速器は工業的に各種の型式のものが実用化されている。電離性放射線による硬化の場合には特に開始剤を添加する必要はないが、紫外線による硬化の場合には通常光開始剤および場合により光重合促進剤が使用される。工業的によく使用される光開始剤としては、例えばカルボニル化合物類〔例えばベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、アセトフェノ

ン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2'-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、メチル-(θ -ベンゾイル)-ベンゾエート、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(θ -エトキシカルボニル)-オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(θ -ベンゾイル)-オキシム、塩素化アセトフェノン誘導体、ベンジル、ジアセチル、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾフェノンなど〕、アントラキノスまたはキサントン誘導体類（例えばメチルアントラキノン、クロロアントラキノン、クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなど）、硫黄化合物類（例えばジフェニルスルファイド、ジフェニルジスルファイド、ジチオカーバメートなど）、 α -クロルメチルナフタリン、アントラセンナ

どがあげられる。所望により使用される光重合促進剤としては例えば分子中に第1級、第2級または／および第8級アミノ基をもつアミン化合物類〔例えばトリ（モノ、ジ）エタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、ジエチレントリアミン、エポキシ化合物やアクリロイル基含有化合物と第1アミンまたは第2アミンとの反応生成物など〕、ホスフィン類、スルフィド類などが使用される。光開始剤および光重合促進剤の使用割合はそれぞれ組成物に対し通常0.1～15重量％、好ましくは1～10重量％の範囲である。硬化時の雰囲気は、電離性放射線による場合は不活性ガス中で行われ、また紫外線による場合は不活性ガス中または空気中のいづれでもよい。その他所望により本発明の塗料組成物に、保存安定剤としての熱重合防止剤やキレート化剤（例えばヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、しゅう酸、 β -ニトロソフェニルヒドロキシルアミン

アルミニウム塩など）、塗装適性を付与するためのレベリング剤や界面活性剤（例えばシリコン系化合物、フツツ系化合物など）、カップリング剤（例えばシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、体質顔料（例えばシリカ、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなど）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防錆剤、場合により少量の溶剤など各種の添加物を目的に応じて配合して使用できる。これらの各種添加剤の配合量は、この種の技術分野において通常採用されているところに従えば足りる。本発明の塗料組成物から形成される潤滑塗膜の厚さとしては好ましくは0.5～20 μ 、さらに好ましくは1～10 μ の範囲であるのがよい。塗膜が薄すぎる場合は塗装が困難であるばかりでなく、塗膜の防錆力やプレス成形性などの物性が不十分となる。また塗膜が厚すぎる場合にはコスト高となつて経済性の点で不利となると共に、潤滑塗膜量が多すぎるためプレス成形時に塗膜がはぎとられることもあり、かえつてプレス成形性

が低下する場合がある。

本発明の塗料組成物はロールコーターなどの適当な塗装手段により金属板に塗装され、活性エネルギー線を照射することによってきわめて短時間に硬化する。そのため硬化設備が非常にコンパクトとなりまた設備費も少なくてすむ。また硬化のための加熱を必要としないので、消費エネルギーも極度に少い利点をもつ。さらに形成された潤滑塗膜は前記したプレス成形加工塗膜に要求される潤滑作用およびプレス成形加工特性、金属板の防錆保護効果、ブロッキング特性、表面被覆用塗料やレザーとの接着特性、金属板との接着性、必要に応じて要求される脱膜特性などの諸特性の均衡に優れる特長をもつ。そのため本発明の塗料組成物は例えば熱延鋼板、冷延鋼板、各種表面処理鋼板（例えば酸洗処理、リン酸塩処理、クロメート処理、スズ処理鋼板など）、アルミニウム板（例えばアルマイト処理、クロメート処理したものなど）、ステンレス鋼板、銅板などの各種金属板材料のプレス成

形加工用潤滑被膜形成用塗料として好適に使用できる。

以下に、実施例および比較例によつて、本発明をさらに詳細に説明する。これらの実施例および比較例にて使用した重合性化合物(a)および(b)は表1の通りであり、着色顔料組成物は参考例1および2の通りである。

(以下余白)

表 1

例	化 学 構 造	(メタ)アクリル酸 重合率 (mol/100g)
1	$\begin{array}{c} \text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-A} \\ \text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-A} \end{array}$	0.65
2	$\begin{array}{c} \text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-A} \\ \text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-A} \end{array}$	1.01
3	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-A}$	0.89
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-O-A} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0.88
5	クレタジニアクアレート	0.16
6	$\text{M-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-M}$	0.42
101	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-A}$	0.45
102	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-A}$	0.49
103	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-A}$	0.82
104	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-A}$	0.22

105 ^{※13}	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle$	0.48
106 ^{※14}	$\text{A-O-}\langle\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}\rangle_x\text{OC}\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle\text{CO-O-}\langle\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}\rangle_n\text{H}$ (x, z, m ≧ 1)	0.29
107 ^{※15}	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle\text{CO-OH}$	0.39
108 ^{※16}	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-OC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-OH}$	0.46
109 ^{※17}	$\text{A-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(OH)-OH}$	0.51
110 ^{※18}	$\text{M-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle\text{OH}$	0.42

※1 化学構造式における略号AとMの意味は次のとおりである。

- A: CH₂=CH-CO-, M: CH₂=C(CO-)
 化学構造式または原料仕込み組成からの計算値に基づくが、市販品にあつてはカタログ掲載値による。
- ※2 特公昭52-80490号実施例2に従つて製造。
 ※3 新中村化学(株) 商品名「NKエスチル A-TMPT」。
 ※4 新中村化学(株) 商品名「PNKエスチル A-9G」。
 ※5 特公昭52-17588号参考例6に従つて製造。
 ※6 東亜合成化学(株) 商品名「アロニックス M-1100X」。
 ※7 特公昭58-11084号参考例8に従つて製造。
 ※8 特公昭58-11084号参考例1に従つて製造。
 ※9 特公昭58-11084号参考例2に従つて製造。
 ※10 特公昭54-77689号参考例1の方法に従つて製造。
 ※11 特公昭54-77689号参考例1の方法に従つて製造。
 ※12 特公昭54-77689号参考例1の方法に従つて製造。
 ※13 特公昭52-25488号参考例5の方法に従つて製造。
 ※14 特公昭52-25488号参考例5の方法に従つて製造。
 ※15 特公昭52-25488号参考例5の方法に従つて製造。
 ※16 特公昭52-25488号参考例5の方法に従つて製造。
 ※17 特公昭52-25488号参考例5の方法に従つて製造。
 ※18 特公昭58-11084号参考例8に従つて製造。

参考例 1

黒色顔料組成物 E-1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(融点96～104℃、エポキシ当量900～1000)72重量部とチヤンネルブラック25重量部とジシアンジアミド8重量部を100℃の温度でエクスルダーで混練りした後、微粉砕して黒色顔料組成物E-1を得た。

参考例 2

黒色顔料組成物 E-2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(融点96～104℃、エポキシ当量900～1000)800重量部と無水テトラヒドロフタル酸52重量部、無水トリメリット酸35重量部チヤンネルブラック250重量部とを加熱二本ロールで混練り後、微粉砕して黒色顔料組成物E-2を得た。

参考例 3

棕色顔料組成物 E-3

顔料としてパーマネントブラウンを用いる他は参考例1と同様にして棕色顔料組成物E-3を得た。

実施例および比較例で実施した試験方法およびその評価基準を表2に示す。なお各実施例および比較例での各成分の配合割合は全て重合部で示す。

表 2

試験項目	試験方法	評価基準
1. 塩水噴霧試験	JIS K-5400 に従う	○発錆時間(hr) ○所定時間後の発錆面積(%)
2. 屋外暴露試験	屋外で60°の角度 で塗板を南に向けて 立てて放置する	○発錆日数(day) ○所定日数後の発錆面積(%)
3. 湿潤乾燥サイクル試験	50℃98%RH中2 時間放置後60℃熱 風乾燥器中2時間 放置を1サイクル として、繰返す	○発錆するまでのサイ クル数(cycle) ○所定サイクル数後の 発錆面積(%)
4. 耐ブロンズン グ試験	塗膜面同志を向い 合せて塗板を重ね 0.5t/cm ² の圧力を 1時間かけた後塗 板を剥離し、塗面 を観察する	5: 塗膜剥離面積0% で痕跡なし 4: 塗膜剥離面積0% で痕跡有り 3: 塗膜剥離面積10% 未満

		2:塗膜剥離面積90% 未満 1:塗膜剥離面積90% 以上			8:5.7~5.89t 2:5.9~6.09 1:6.1~6.29
550φ 円筒プレス	ボンチ径 50mmφ ボンチ長 5mm ダイ径 52mmφ ダイR 5mm しわ押え力 0.5T	○皮膜剥離 5:無 4:有(微少) 8:有(少) 2:有(中) 1:有(多) ○型へのビツクアツプ 5:無 4:有(微少) 8:有(少) 2:有(中) 1:有(多) ○LDR 5:225~229 4:220~224 8:215~219 2:210~214 1:200~209 ○ボンチ荷重(DR-21) 5:5.8~5.49t 4:5.5~5.69		実施例1および比較例1	表8に示される紫外線硬化型黒色塗料組成物を脱脂された冷間圧延鋼板(厚み0.8mm)にナチュラルロールコーターを用いて表4に示した所定の厚みに塗布し、80W/cm 入力のおソソタイプ集光型高圧水銀灯2灯の下10cm(焦点)を10m/minの速度で通過させて紫外線硬化黒色塗板を得た。これについて上記表2に示した試験をおこない、表4に示す結果を得た。 (以下余白)

表 8

No.	(a)多官能化合物		(b)一官能化合物		(a)のアクロイ	(c)有機重合体		(d)清 剤		(e)黒色顔料組成物	
	No.1	No.2	No.101	No.109	ル基濃度%	種 類	量	種 類	量	種 類	量
C-1	1.8部	1.2部	71.0部	—	7%	ハリマツク185G ^{※4}	9.0部	ステアリン酸カルシウム	7.0部	E-1	10.0部
C-2	3.5	2.5	68.0	—	14	〃	〃	〃	〃	〃	〃
C-3	〃	〃	〃	—	〃	〃	〃	〃	〃	E-2	〃
C-4	〃	〃	〃	—	〃	〃	〃	〃	〃	E-3	〃
C-5	12.0	8.0	54.0	—	4.0	〃	〃	〃	〃	E-4	〃
C-6 ^{※3}	0	0	74.0	—	0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
C-7 ^{※3}	80.0	20.0	24.0	—	79	〃	〃	〃	〃	〃	〃
C-8 ^{※3}	2.6	1.8	49.6	—	14	〃	〃	〃	〃	〃	〃
C-9 ^{※3}	3.4	2.4	75.7	—	〃	〃	〃	〃	〃	〃	80.0
C-10	3.5	2.5	65.0	3.0	〃	〃	〃	〃	〃	チャンネルブラック	2.5
C-11	〃	〃	63.0	5.0	〃	〃	〃	日石ワックス155 ^{※9}	5.0	E-1	10.0
C-12	〃	〃	58.0	10.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
C-13	〃	〃	68.0	—	〃	Quintone 1700 ^{※5}	〃	〃	〃	〃	〃
C-14	〃	〃	〃	—	〃	ダイナールHR-60 ^{※6}	〃	ステアリン酸カルシウム	7.0	〃	〃
C-15	〃	〃	〃	—	〃	PP-8055 ^{※7}	〃	〃	〃	〃	〃
C-16	〃	〃	〃	—	〃	ベトロン ^{※8}	〃	〃	〃	〃	〃
C-17 ^{※3}	〃	〃	77	—	12	ハリマツク185G ^{※4}	0.0	〃	〃	〃	〃
C-18 ^{※3}	〃	〃	47	—	14	〃	80.0	〃	〃	〃	〃

- ※1 他の配合物 光開始剤:2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 5.0部
安定剤A:ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.02部
安定剤B:N-ニトロリフェニルヒドロキシルアルミニウム塩 0.01部
- ※2 多官能化合物(a)に由来するアクリロイル基と一官能性化合物(b)に由来するアクリロイル基の合計量に対する多官能化合物(a)に由来するアクリロイル基のモル%
- ※3 比較例を示す
- ※4 播磨化成工業(株)製ロジン変成マレイン酸樹脂 軟化点180℃~140℃
- ※5 日本ゼオン(株)製合成テルペン樹脂 軟化点100℃
- ※6 三菱レーヨン(株)製ポリメタクリル樹脂 軟化点90℃
- ※7 群栄化学工業(株)製アルキルフェノール樹脂 軟化点60~80℃
- ※8 三井石油化学工業(株)製C₉~C₁₁ 芳香族樹脂 軟化点100℃
- ※9 日本石油(株)製パラフィンワックス 融点155°F

表 4

	塗 装 条 件			塩 水 噴 霧		屋 外 暴 露		湿潤乾燥サイクル		耐プロ ツキン グ性	50.φ円筒プレス			
	使用 塗料	塗膜 厚 g/m ²	金属板 種 類	発錆 時間 (hr)	4hr 後 の発錆 面積(%)	発錆 日 数 (day)	6day 後 の発錆面 積(%)	発 錆 サイク ル (cycle)	81cycle 後の発錆面 積 (%)		皮膜 剝離	型への ビツク アップ	LDR	ボンチ 荷 重
E-1	C-1	4	冷間圧延鋼板	1	60	3	80	10	10	4	5	5	4	5
E-2	C-2	"	"	8	80	5	20	12	5	5	5	5	5	5
E-3	C-3	"	"	8	40	5	20	12	5	5	5	5	5	5
E-4	C-4	"	"	8	40	5	20	12	5	5	5	5	5	5
E-5	C-5	"	"	8	80	5	20	12	5	5	4	4	4	4
E-6 ^{※1}	C-6	"	"	0.5	100	2	40	8	20	1	2	4	4	4
E-7 ^{※1}	C-7	"	"	8	40	5	20	10	5	5	1	1	1	1
E-8 ^{※1}	C-8	"	"	0.5	80	2	50	8	40	1	1	1	8	8
E-9 ^{※1}	C-9	"	"	0.5	80	2	50	8	40	1	1	1	8	8
E-10	C-10	"	"	8	20	6	10	16	<5	5	5	5	5	5
E-11	C-11	"	"	8	20	6	10	16	<5	5	5	5	5	5
E-12	C-12	"	"	8	10	6	0	16	<5	5	5	5	5	5
E-13	C-13	"	"	25	60	5	20	12	10	5	5	5	4	5
E-14	C-14	"	"	25	60	5	80	12	10	4	4	5	4	5
E-15	C-15	"	"	25	50	4	20	12	5	5	5	5	5	5
E-16	C-16	"	"	25	50	5	20	12	10	5	5	5	5	5
E-17 ^{※1}	C-17	"	"	2	60	4	20	10	10	1	8	8	4	4
E-18 ^{※1}	C-18	※	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

※1 比較例を示す

※2 高粘度のため塗装できなかつた

実施例 2

表5に示される紫外線硬化型黒色塗料組成物について実施例1と同様にして塗装および試験をおこなつた。
その結果を表6に示す。

表 5

No	(a) 多官能化合物				(b) 一官能化合物				(a)の(メタ)	(a)有機重	(d)溶剤	(e)黒色顔
	第一化合物		第二化合物		第三化合物		第四化合物		アクリロイル 基濃度	合体 ハリマンク185D	ステアリン酸 カルシウム	料組成物 E-1
	種 類	量	種 類	量	種 類	量	種 類	量				
C-19	No.1	3.5部	No.2	2.5部	No.102	68.0部	—	—	14%	9部	7部	10部
C-20	"	"	"	"	No.108	"	—	—	18	"	"	"
C-21	"	"	"	"	No.104	"	—	—	24	"	"	"
C-22	"	"	"	"	No.105	"	—	—	18	"	"	"
C-23	"	"	"	"	No.106	"	—	—	20	"	"	"
C-24	"	"	"	"	No.101	48.0	No.107	20.0部	14	"	"	"
C-25	"	"	"	"	"	"	No.108	"	18	"	"	"
C-26	"	"	"	"	"	"	No.110	"	14	"	"	"
C-27	No.8	12.0	—	—	"	62.0	—	—	14	"	"	"
C-28	No.4	"	—	—	"	62.0	—	—	14	"	"	"
C-29	No.5	80.0	—	—	"	44.0	—	—	20	"	"	"
C-30	No.1	5.0	No.6	5.0	"	64.0	—	—	16	"	"	"

表 6

No	塗 装 条 件			塩 水 噴 霧		屋 外 暴 露		湿潤乾燥サイクル		耐プロ ツキン グ性	50 φ 円筒プレス			
	使用 塗 料	塗膜 厚 μ/m	金 属 板 種 類	発錆 時間 (hr)	4hr 後 の発錆 面積 (%)	発 錆 日 数 (day)	6day 後 の発錆面 積 (%)	発 錆 サイクル (cycle)	81 cycle 後の発錆面 積 (%)		皮膜 剝離	型への ビツク アップ	LDR	ボンチ 荷 重
E-19	C-19	4	冷間圧延鋼板	8	80	4	80	10	10	5	5	5	5	5
E-20	C-20	4	"	8	80	4	80	10	10	5	5	5	5	5
E-21	C-21	4	"	8	80	4	80	10	10	5	5	4	5	4
E-22	C-22	4	"	8	80	4	80	10	10	5	5	5	5	5
E-23	C-23	4	"	8	80	4	80	10	10	4	5	5	5	5
E-24	C-24	4	"	2	40	8	40	8	20	4	4	5	5	5
E-25	C-25	4	"	2	40	8	40	8	20	4	4	5	5	5
E-26	C-26	4	"	2	40	4	80	10	10	8	4	4	5	4
E-27	C-27	4	"	2	50	4	80	10	10	5	4	4	5	5
E-28	C-28	4	"	2	40	4	80	10	10	5	5	5	5	5
E-29	C-29	4	"	2	50	4	80	10	10	4	5	5	5	5
E-30	C-30	4	"	8	50	4	40	10	10	4	4	5	5	4

実施例 8

光開始剤を使用しない以外は実施例 1、C-2 の組成と同じ電子線硬化型黒色塗料組成物を脱脂された冷間圧延鋼板（厚み 0.8mm）にパーコーターを使用して $4 \mu/m$ の厚みに塗布し、電子線加速電圧 150 KV 電子線照射装置を用いて、電流値 10 mA で 5 MRad 照射して電子線硬化黒色塗板を得た。これについて実施例 1 と同様に評価試験を実施した。

結果は以下の通りである。

塩 水 噴 霧	発錆時間	8 hr
	4 hr 後の発錆面積	25 %
屋 外 暴 露	発錆日数	5 day
	6 day 後の発錆面積	20 %
湿潤乾燥サイクル	発錆サイクル	14 サイクル
	81 サイクル後の発錆面積	5 %
耐プロツキング性		5
50 φ 円筒プレス	皮膜剝離	5
	型へのビツクアップ	5
	LDR	5
	ボンチ荷重	5